

SHORT-AFTERGLOW PHOSPHOR**Publication number:** JP10140149 (A)**Publication date:** 1998-05-26**Inventor(s):** HIDA TAKASHI; NOGUCHI YASUNOBU; TANAKA KANJI**Applicant(s):** NICHIA KAGAKU KOGYO KK**Classification:****- international:** C09K11/79; C09K11/77; (IPC1-7): C09K11/79**- European:****Application number:** JP19960302592 19961114**Priority number(s):** JP19960302592 19961114**Abstract of JP 10140149 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the emission luminance, electric current characteristics, degradation in luminance, etc., of a phosphor with a short afterglow by introducing Gd and an alkaline earth metal oxide into a base compsn. of a cerium- activated yttrium silicate phosphor. **SOLUTION:** A phosphor material is obtd. by mixing oxides of Y, Gd, Ce, and an alkaline earth metal or compds. which are easily converted into these oxides when baked with silicon dioxide in such a stoichiometric ratio as to give the objective compsn. and sufficiently mixing the resultant mixture with a chloride as a flux. The obtd. material is baked at 1,400-1,600 deg.C in a reducing atmosphere for about 4hr, ground, dispersed in a ball mill, washed with water, and dried to give a short-afterglow phosphor represented by the general formula: $(Y_{1-p-q}Gd_pCe_q)_2O_3 \cdot rBaO \cdot sSiO_2$ (wherein $0 < p \leq 0.5$; $0.001 \leq q \leq 0.04$; $0.0001 \leq r \leq 0.01$; and $0.5 \leq s \leq 3$). The incorporation of specified amts. of Gd and Ba gives a phosphor which has a high luminance, is hardly degraded, and hardly exhibits luminance saturation even under a high electric current.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140149

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/79

識別記号

C P R

F I

C 0 9 K 11/79

C P R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-302592

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 11月14日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 肥田 隆司

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

(72) 発明者 野口 泰延

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

(72) 発明者 田中 寛治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 短残光性蛍光体

(57) 【要約】

【目的】 輝度-電流特性 (γ 特性)、温度特性、寿命特性が更に良好である $Y_2S i O_5 : C e$ 短残光性蛍光体を提供する。

【構成】 次の一般式で表されることを特徴とする短残光性蛍光体とする。

$(Y_{1-p-q}G_d p C e q) 2 O_3 \cdot r B a O \cdot s S i O_2$

$0 < p \leq 0.5$

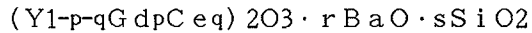
$0.001 \leq q \leq 0.04$

$0.0001 \leq r \leq 0.01$

$0.5 \leq s \leq 3$

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の一般式で表されることを特徴とする短残光性蛍光体。



$$0 < p \leq 0.5$$

$$0.001 \leq q \leq 0.04$$

$$0.0001 \leq r \leq 0.01$$

$$0.5 \leq s \leq 3$$

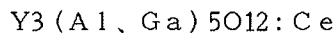
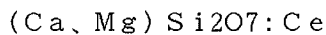
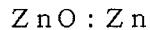
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、残光時間の短い陰極線励起用セリウム付活珪酸イットリウム蛍光体の発光特性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】フライングスポット管、インデックスカラー管用の蛍光体には、残光時間が極めて短く発光効率の高いものであって、用途に応じた発光を有するとともに発光輝度の高いものが要求される。従来、このような用途に適した青色発光蛍光体として、下記の蛍光体が使用されていた。



これらの蛍光体において、発光スペクトルの最大波長が405～410nm前後と、視感度が良くないにも関わらず、発光効率が高いなどの利点のために従来よりY₂SiO₅:Ceが使用されていた。

【0003】フライングスポット管、インデックスカラー管に限らず、一般にCRT用の蛍光体には主として次のような蛍光体そのものの発光特性に対する要望がある。

【0004】(1) 高輝度である。同じ電力を蛍光面に投入した場合、発光効率が高いことが極めて重要である。これは同じ輝度を得るために消費電力を低減できることにもつながる。

(2) 高電流を流しても輝度が飽和しない輝度-電流特性(γ特性)の良好な蛍光体が望まれる。

(3) 高温でも安定に高輝度な発光を呈する蛍光体である。(温度特性)発光に使用されなかったエネルギーは全て熱を発生する。蛍光体に大きな電力が投入される場合、CRT内部の蛍光体は高温で加熱されることとなり、高温でも輝度低下の起こりにくい蛍光体であることが要求される。

(4) 高付加の条件で励起発光されても長寿命である。蛍光体に大電流が流されて使用される場合でも、結晶の破壊の起こり難い安定した結晶構造の蛍光体であることが要求される。

【0005】Y₂SiO₅:Ce蛍光体の輝度を向上させると共に、発光スペクトルを青色の450nmに近づけ

るために、特公昭57-50833号公報には、酸化イットリウム及び酸化珪素の原料混合物にバリウム化合物として2～10モル%のフッ化バリウムを添加して焼成することが開示される。しかしながら、この蛍光体は高電流、高電圧の電子線励起によって発光輝度が悪くなるという劣化の問題があった。

【0006】これに対し、炭酸バリウムを添加して焼成することで、この蛍光体の発光輝度の劣化及び発光効率が改善されることが特公平8-026314号公報に開示されている。

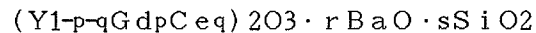
【0007】

【発明が解決しようとする課題】これらの技術により、Y₂SiO₅:Ceの発光特性はある程度改善されたが、まだ不十分であり、本発明は蛍光体の基本性能である発光輝度、電流特性、輝度劣化等をさらに改善することを目的とした。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は課題を解決するために、Y₂SiO₅:Ce蛍光体組成を基本に、母体組成の改良について鋭意検討し結果、Y(イットリウム)の一部を特定量のGd(ガドリニウム)で置換し、またアルカリ土類金属の酸化物を母体組成に導入することにより、発光輝度が向上することを見だし本発明を完成させるに至った。

【0009】すなわち、本発明の短残光性蛍光体は次の一般式で表されることを特徴とする。



$$0 < p \leq 0.5$$

$$0.001 \leq q \leq 0.04$$

$$0.0001 \leq r \leq 0.01$$

$$0.5 \leq s \leq 3$$

【0010】本発明の蛍光体は次のような方法で調製することができる。まず、Y、Gd、Ce(セリウム)、及びアルカリ土類金属の原料は、酸化物もしくは焼成時の高温で容易に酸化物になる化合物、例えば炭酸塩、あるいは硫酸塩等が使用可能である。これらと2酸化珪素(SiO₂)とを目的の組成になるように化学量論比で混合し、これにフラックスとして、塩化物、あるいは弗化物、(例えば、塩化アンモニウム、弗化アンモニウム等)を蛍光体原料全体に対し、0.01～1.0重量部添加し、ボールミル等で十分に混合して、蛍光体原料混合物を得る。各原料の純度は99.99%以上のものを用いることが好ましい。得られた蛍光体原料混合物を1400～1600℃の温度範囲、還元雰囲気中で4時間程度焼成することで本発明の蛍光体の焼成品を得ることができる。次に、得られた焼成品を粉碎し、水中でボールミル分散し、水洗し、分離乾燥し、篩を通すことで本発明の短残光蛍光体を得る。

【0011】前記した化学量論比の混合とは(Y₁-p-qGdpCeq) 2O₃ · rBaO · sSiO₂ 蛍光体1モル

を得るには、例えば次のような原料を次のような量で混合することを意味する。この場合、フラックスの塩化物、弗化物は必要とされる粒径に応じて添加量が決定される。

	仕込み量 (モル)
・Y ₂ O ₃	1-p-q
・Gd ₂ O ₃	p
・CeO ₂	2q
・BaCO ₃	r
・SiO ₂	s

【0012】

No	組 成 式
実施例 1	(Y _{0.98} Gd _{0.01} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・SiO ₂
実施例 2	(Y _{0.94} Gd _{0.05} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・SiO ₂
実施例 3	(Y _{0.89} Gd _{0.10} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・SiO ₂
実施例 4	(Y _{0.69} Gd _{0.30} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・SiO ₂
実施例 5	(Y _{0.49} Gd _{0.50} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・SiO ₂
実施例 6	(Y _{0.89} Gd _{0.10} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.0001(BaO)・SiO ₂
実施例 7	(Y _{0.89} Gd _{0.10} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.01(BaO)・SiO ₂
実施例 8	(Y _{0.89} Gd _{0.10} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・2(SiO ₂)
比較例 1	(Y _{0.99} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・SiO ₂
比較例 2	(Y _{0.29} Gd _{0.70} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・SiO ₂
比較例 3	(Y _{0.09} Gd _{0.90} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・SiO ₂
比較例 4	(Gd _{0.99} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.001(BaO)・SiO ₂
比較例 5	(Y _{0.89} Gd _{0.10} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・SiO ₂
比較例 6	(Y _{0.99} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・SiO ₂
比較例 7	(Y _{0.89} Gd _{0.30} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・SiO ₂
比較例 8	(Y _{0.89} Gd _{0.50} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・SiO ₂
比較例 9	(Y _{0.89} Gd _{0.70} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・SiO ₂
比較例 10	(Y _{0.89} Gd _{0.90} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・SiO ₂
比較例 11	(Y _{0.89} Gd _{0.10} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・0.02(BaO)・SiO ₂
比較例 12	(Y _{0.89} Gd _{0.10} Ce _{0.01}) ₂ O ₃ ・2(SiO ₂)

【0014】図1に本発明の(Y_{0.99}-pGdpCe_{0.01})₂O₃・0.001(BaO)・SiO₂ 蛍光体と、組成にBaを含まない比較例の(Y_{0.99}-pGdpCe_{0.01})₂O₃・SiO₂ 蛍光体のpの値(Gd)に対する相対発光輝度の関係を示した。この図は、各の蛍光体粉末を測定セルに充填してそれをデマンタブル装置に装着し、2kVの電圧を印加し0.5μAの電流密度の電子線で蛍光面を走査したときの基準蛍光体に対する相対発光輝度をプロットしたのである。図1より、本発明の蛍光体はpの値と共に発光輝度が大きく変化し、0<p≤0.5の範囲でGdを含まない蛍光体に比べて発光輝度が高くなる。特に、p=0.1付近で発光輝度は最高の約140%を示す。

【0015】図1に示すように、本発明の蛍光体はGdの含有と共に発光輝度が大幅に変化するが、Baを含有しない比較例の蛍光体は、0<p≤0.5の範囲でGdを含有しても発光輝度はほとんど変化しない。これはGdとBaの相乗効果として解釈できる。

【0016】p=0.1である(Y_{0.89}Gd_{0.10}Ce_{0.01})₂O₃・0.001(BaO)・SiO₂ 蛍光体について、さらに

【発明の実施の形態】上述した方法により、本発明の実施例1～8、及び本発明に属さない比較例の蛍光体1～12について調製して表1にまとめた。以下この組成の蛍光体について特性比較を行った。

【0013】

【表1】

他の励起電圧における(Y_{0.99}Ce_{0.01})₂O₃・SiO₂ 蛍光体に対する相対発光輝度を測定し図2にプロットした。この場合、電流密度は全て0.5μA/cmとした。図2より、Gdの母体結晶への導入による発光輝度向上の効果は、通常のカラークリット等を使用する数十kV程度においても十分に発光輝度向上はみられるが、特に、数kV以下の低速電子線域での発光輝度向上に大きく寄与することが分かる。

【0017】図3に本発明の(Y_{0.89}Gd_{0.10}Ce_{0.01})₂O₃・0.001(BaO)・SiO₂ 蛍光体と、比較例1の(Y_{0.99}Ce_{0.01})₂O₃・0.001(BaO)・SiO₂ 蛍光体と、比較例6の(Y_{0.99}Ce_{0.01})₂O₃・SiO₂ 蛍光体について、蛍光体の発光輝度と電子線照射時間の関係を示した。ここで発光輝度は次のようにして測定した。

【0018】蛍光体をPVA(ポリビニルアルコール)のバインダー液に懸濁させて塗布スラリーを調製し、得られた塗布スラリーをガラス板に様に塗布して蛍光体膜を形成し、メタルバック、ベーキングを行い、ガラス板に均一な蛍光面を形成した試料を作製する。得られた

試料をデマンタブル装置に装着して電圧27kV、電流密度 $42\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の、通常の100倍程度強い電流密度条件で試料蛍光面を走査する。電子線照射時間と発光輝度の関係は、この条件で所定時間試料の蛍光面を強制劣化させ、7kV、 $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で発光輝度を測定し、各試料の電子線照射前の発光輝度を100%として図にプロットした。

【0019】図3に示すように、蛍光体母体と特定量のGdとBaを同時に含有する本発明の蛍光体は、強制劣化による発光輝度の低下は少ないが、Baを含有するがGdを含有しない比較例1、Ba及びGd共に含有しない比較例4の順に輝度劣化は大きくなっている。電子線による劣化についてもイットリウムシリケート蛍光体にGd、Baの相乗効果が確認できる。

【0020】図4に本発明の実施例1～5と、比較例1の蛍光体についてpの値がそれぞれ異なる($Y_{0.99-p}Gd_{pCe0.01}2O_3 \cdot 0.001(BaO) \cdot SiO_2$ 蛍光体について、電流特性(γ 特性)を比較した。ここで電流特性は次のようにして測定した。

【0021】蛍光体をPVA(ポリビニルアルコール)のバインダー液に懸濁させて塗布スラリーを調製し、塗布スラリーをガラス板に様に塗布して蛍光体膜を形成し、メタルバック、ベーキングを行い、ガラス板に均一な蛍光面を形成した試料を作製する。得られた試料をデマンタブル装置に装着し、 $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、0.

・Y ₂ O ₃	0.980モル	(221.28g)
・Gd ₂ O ₃	0.010モル	(3.62g)
・CeO ₂	0.020モル	(3.44g)
・SiO ₂	1.000モル	(60.09g)
・BaCO ₃	0.001モル	(0.20g)
・NH ₄ Cl	0.050モル	(2.67g)

【0025】これら原料をエタノール中で十分混合して乾燥し、アルミナ坩堝に充填して炭素還元雰囲気中で1425℃で4時間加熱焼成する。得られた焼成品を水中でボールミルし、水洗し、分離乾燥、篩をすることで本発明の蛍光体を得た。このようにして得られた蛍光体の平均粒径は 3.0μ 、中央粒径は 3.5μ であり、 410nm の発光ピークを有し、比較例6の蛍光体に対する相対発光輝度は120であった。

【0026】ここで平均粒径は空気透過法であるFisher Sub-Sieve Sizerを用いて測定される平均径であり、蛍光体の比表面積から測定される。

【0027】また、中央粒径は電気抵抗法の粒度分布測定装置であるELZONE80xyを用いて測定される中央粒径である。

【0028】[実施例2～8、比較例1～12] 実施例1と同様に蛍光体原料を目的の組成の化学量論比で混合し、同様に焼成し、表1に示す組成の蛍光体に仕上げた。

【0029】これらの蛍光体の7kV、 $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$

$5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $5.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、及び $50.0\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度の電子線で蛍光面を走査したときの輝度を、基準蛍光体(比較例6)に対する相対輝度として求め、それぞれの相対輝度について、 $0.05\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度における相対輝度を100%とした相対値を換算し、図4に各電流密度に対してプロットした。

【0022】図4に示すように、Gdの含有により蛍光体の電流特性は改善される。電流特性についてはGdの量は多い程良いが、発光輝度、劣化特性を考慮すると、 $p < 0.5$ の範囲に限定されるべきである。

【0023】付活剤のCeの濃度は $0.001 \leq q \leq 0.04$ の範囲が実用的である。qが0.001より小さいと、付活剤不足により発光輝度が低下し、逆に、qが0.04以上では付活剤濃度が高すぎ濃度消光を起こして発光輝度は低下する。

【0024】本発明において、フラックスは塩化物、弗化物のいずれも使用することができるが、蛍光体が高電流密度、高電圧の電子線励起を受ける状態で使用される場合、蛍光体の輝度劣化は大きくなる傾向にあり、この場合、弗化物を使用するよりも、塩化アンモニウム等の塩化物を使用する方が好ましい。

【実施例】

[実施例1] 蛍光体原料として、次の原料を秤量する。

m^2 の電流密度で蛍光体を発光させた時の発光色、発光輝度を表2にまとめる。

【0030】

【表2】

No	x	y	Y(%)
実施例1	0.177	0.127	120
実施例2	0.177	0.129	135
実施例3	0.177	0.130	138
実施例4	0.182	0.137	129
実施例5	0.193	0.163	110
実施例6	0.177	0.130	135
実施例7	0.177	0.130	139
実施例8	0.177	0.132	95
比較例6	0.175	0.121	100

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の蛍光体の製造方法に従えば、イットリウムシリケート蛍光体に特定量のGd、Baを同時に含有させることにより、高輝度で、劣化の少ない、高電流を流しても輝度飽和の少ない γ 特性の良好な蛍光体を得ることができた。特に、低

速電子線における発光輝度が大きく改善される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明と比較例の蛍光体のGd置換量と相対発光輝度の関係を示す特性図

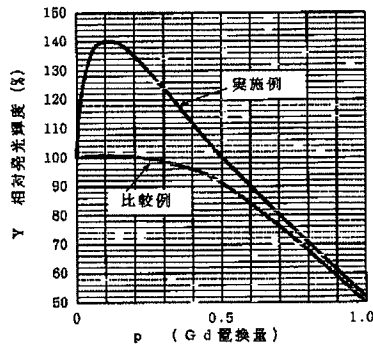
【図2】本発明の蛍光体の励起電圧と相対発光輝度の特

性図

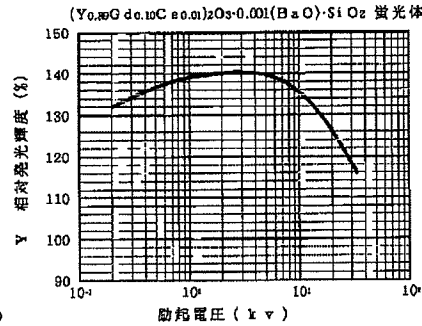
【図3】本発明と比較例の蛍光体の電子線照射時間と相対発光輝度の関係を示す特性図

【図4】本発明と比較例の蛍光体の電流密度と相対発光輝度の関係を示す特性図

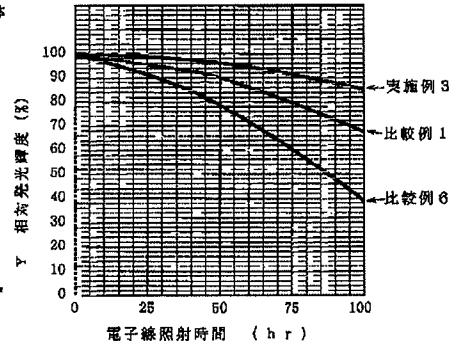
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

